

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05310871 A

(43) Date of publication of application: 22.11.93

(51) Int. Cl **C08F299/02**
C08F 2/50
G03B 21/62
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/028

(21) Application number: 04147009

(22) Date of filing: 13.05.92

(71) Applicant: NIPPON KAYAKU CO LTD

(72) Inventor: NAKAYAMA, KENJI
AIZAWA, HIROE
OZAKI, TORU
YOKOSHIMA, MINORU

**(54) ULTRAVIOLET-CURABLE RESIN COMPOSITION
FOR TRANSMISSION TYPE SCREEN AND
CURED ARTICLE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a UV-curable resin compsn. which has a high refractive index, is excellent in adhesion to a substrate, and gives a cured article excellent in releasability, duplicability of a mold, restoring properties, and scratch resistance.

CONSTITUTION: The compsn. comprises 7-35wt.% bisphenol A epoxy (meth) acrylate with a mol.wt. of 1,000

or higher, 5-30wt.% urethane (meth)acrylate, 35-65wt.% monofunctional reactive monomer, 10-30wt.% difunctional reactive monomer, and 0.1-15wt.% photopolymer. initiator.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310871

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	F I
C08F299/02	MRR	7442-4J	
2/50	MDK	7442-4J	
G03B 21/62		7316-2K	
G03F 7/004	521		
7/027	513		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-147009
(22)出願日	平成4年(1992)5月13日

(71)出願人	000004086 日本化源株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(72)発明者	中山 延二 埼玉県大宮市東門前1-2-622
(72)発明者	相沢 ひろえ 東京都北区志茂4-4-12 アークマン ション203
(72)発明者	尾崎 錠 埼玉県北葛飾郡盤町桜田3-8
(72)発明者	横島 実 茨城県取手市井野2291

(54)【発明の名称】透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【目的】高屈折率で、基材に対する密着性に優れ、離型性、撹拌再現性、復元性、耐擦傷性に優れた硬化物をえる透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物を提供する。

【構成】分子量1000以上のビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート(A)7~35重量%、ウレタン(メタ)アクリレート(B)5~30重量%、1官能反応性单量体(C)3.5~6.5重量%、2官能反応性单量体(D)1.0~3.0重量%及び光遮合開始材(E)0.1~1.5重量%を含有することを特徴とする透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子量1000以上のビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート(A)7~35重量%、ウレタン(メタ)アクリレート(B)5~30重量%、1官能反応性单體(C)3.5~6.5重量%、2官能反応性单體(D)1.0~3.0重量%及び光総合開始剤(E)0.1~1.5重量%を含有することを特徴とする透過程スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】請求項1に記載の樹脂組成物の硬化物

【発明の詳細な説明】

【0.001】

【産業上の利用分野】本発明はビデオプロジェクター、プロジェクションテレビなどに使用するフレネルレンズ、レンチキュラーレンズなどの透過程スクリーンに適している紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0.002】

【従来の技術】従来、この種のレンズは、プレス法、キャスト法等の方法により成形されていた。前者のプレス法は加熱、加圧、冷却のサイクルで製造するため生産性が悪かった。又、後者のキャスト法は金型にモノマーを流し込んで重合するため製作時間が長くかかるとともに金型が多数個必要るために、最近ではレンズ型と透明樹脂基材(例えば、ポリカーボネート、塗装、ポリエチレン、アクリル、ステレン等)との間にレンズ部形成用の紫外線硬化型樹脂液を介在させ紫外線を照射してレンズ部を一體的に硬化させる方法が種々提案されている。

(例えば、特開昭61-177215、特開昭61-248707、特開昭63-163330、特開昭63-167301、特開昭63-199302、特開昭64-6935等を参照)

【0.003】

【解決が検討しようとする課題】レンズ型と透明樹脂基材との間に紫外線硬化型樹脂液を介在させてレンズ部を形成する技術においては、レンズ部と透明樹脂基材との間に十分な密着性が得られないことが多い。とりわけ、透明性や耐候性に優れ、この種の材料として好適とされているメタクリル樹脂を含有する樹脂を基材として用いた場合、紫外線硬化型樹脂との密着性が不十分であるため密着性を高めることが強く望まれている。又プロジェクションテレビなどの薄型化の要求に対応した提案はなされていない。

【0.004】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明者は観察研究の結果、紫外線による硬化が速く、樹脂基材、特にメタクリル樹脂に対し密着性に優れ、又その硬化物が高屈折率である樹脂組成物を見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明は分子量1000以上のビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート(A)7~35重量%、ウレタン(メタ)アクリレート

レート(B)5~30重量%、1官能反応性单體(C)3.5~6.5重量%、2官能反応性单體(D)1.0~3.0重量%及び光総合開始剤(E)0.1~1.5重量%を含有することを特徴とする透過程スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0.005】本発明で使用する分子量1000以上のビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート(A)の具体例としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば、油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1000(エポキシ当量450~500)、エピコート10003(エポキシ当量670~770)、エピコート10004(エポキシ当量875~975)等を挙げることができる。)と(メタ)アクリル酸を反応させることにより得ることができる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して(メタ)アクリル酸を好ましくは約0.7~1.5当量、特に好ましくは約0.9~1.1当量となる比で反応させ、反応時に希釈剤として(C)成分である1官能反応性单體(例えば、ジシクロヘキセンジエンオキシエチル(メタ)アクリレート(日立化成(株)製、FA-512A、FA-512M)テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カルボヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルビロリドン、フェニルボリエトキシ(メタ)アクリレート、ソノボルニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルグリジルエーテルの(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルホルモリン、O-フェニルフェノールのボリエトキシ(メタ)アクリレート、P-フェニルフェノールのボリエトキシ(メタ)アクリレート、O-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモベンジル(メタ)アクリレート等)を使用するのが好ましい。反応を促進するために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチビン、トリフェニルオクスフィン等)を使用するのが好ましく、該触媒の使用量は反応原料混合物に対して0.1~1.0重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0.006】本発明の樹脂組成物中、(A)成分の使用量は7~35重量%の範囲であり、3.5重量%以上使用すると樹脂組成物の粘度が高くなり、密着性が悪くなる。又、7重量%以下の場合には基材との密着性が悪くなり組成物の屈折率も低くなる。

【0.007】ウレタン(メタ)アクリレート(B)の共

レート(A)7~35重量%、ウレタン(メタ)アクリレート

体例は、例えば、ポリオール化合物と有機ポリイソシアネートとヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステルとを実質的にNCO基を含まない所まで反応せしめる事によって得られる。ポリオール化合物の代表的なものとしては、エチレンジリコール、プロピレングリコール、3-メチル-1、5-ベンタジオール、1、3-ブチレンジリコール、オキサンブルグルギリコール、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメチロール、1、6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン等のポリオール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAのポリエトキシジオール、ポリテトラメチレンジリコール、プロピレングリコール変成ポリテトラメチレンジリコール等のポリエーテルポリオール、前記ポリオールにε-カーバロラクトン又はパレロラクトンが付加した化合物、又は、前記ポリオールをアルコール成分としてアジピン酸、セバシン酸、ゼライン酸、デカシカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の二塩基酸及びその無水物からなるポリエスチルポリオール及びポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。

【0008】有機ポリイソシアネートの代表的なものとしては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4、4'-ジフェニルメンタジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4、4'-ジシクロヘキシルメンタジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート、2、2'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートがある。ポリオール化合物と有機ポリイソシアネートとのウレタン化反応におけるその使用比率は、ポリオール化合物の水酸基の1当量に対して有機ポリイソシアネートのイソシアネート基の1、1～2、0当量が好ましい。特に好ましくは1、5～2、0当量である。このウレタン化反応は業者に公知の手順において行うことができる。このウレタン化反応の反応温度は通常常温～100℃、好ましくは50～80℃である。そして、次に（メタ）アクリレート化反応においては、前記ウレタン化反応で得られた末端イソシアネート基を有する化合物のイソシアネート基の1当量に対してヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルのOH基の0、9～1、5当量が好ましく、特に好ましくは1、0～1、1当量を使用する。ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの代役例としては、β-ヒドロキシカルボン酸（メタ）アクリレート、β-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1、4-ブタジオールモノ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトルトリ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。この反応には、反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために反応混合物に通常50～2000ppmのハイドロキソン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、P-メトキシフェノ-

ル、P-ベンゾキノン等の重合禁止剤を添加しておぐことが好ましい。又、このアクリレート化反応の反応温度は、通常常温～100℃、好ましくは50～80℃である。かかるイソシアネート基と水酸基との反応は無触媒で進行するが、例えばトリエチルアミン、ジブチルチジラウリート、ジブチルチジニアセテート等の慣用的触媒を使用することが好ましい。

【0009】本発明の樹脂組成物中、（B）成分の使用量は5～30重量%の範囲であり、30重量%以上使用すると組成物の粘度が高くなり密着性が問題となり、又、基材との密着性が悪くなる。5重量%以下の場合には、耐擦傷性が悪くなる。

【0010】1官能反応性单量体（C）の具体例は、前記したとおりであり、特に好ましいものとしては、例えばフェニルグリジルエーテルのアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD R-128 H、N-ビニルビロリドン、フェノキシエチルアクリレート、フェニルポリエトキシアクリレート（n=1～4）、ジシクロベンタジエノキシエチルアクリレート、O-フェニルフェノールのポリエトキシアクリレート（n=1～4）、トリポロモフェニルオキシエチルアクリレート等の屈折率の高いものを挙げることができる。

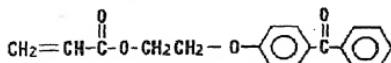
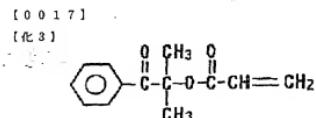
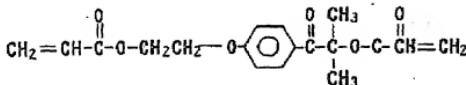
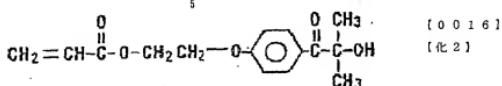
【0011】本発明の樹脂組成物中、（C）成分の使用量は3.5～6.5重量%の範囲であり、6.5重量%以上使用すると組成物の硬化物の脆性、硬度性、耐擦傷性が悪くなり、3.5重量%以下の場合には、基材との密着性が悪くなる。

【0012】2官能反応性单量体（D）成分の具体例としては、例えばビスフェノールAのポリエトキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFのポリエトキシジ（メタ）アクリレート、テトラブロモビスフェノールAのポリエトキシジ（メタ）アクリレート、ノナンジオルジ（メタ）アクリレート、ポリエチレンジリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビペラニンキオベンチルグリコールのε-カーバロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。特に好ましいものとしては、ビスフェノールAのポリエトキシジアクリレート等の屈折率の高いものを挙げることができる。

【0013】本発明の樹脂組成物中、（D）成分の使用量は1.0～3.0重量%の範囲であり、3.0重量%以上使用すると基材との密着性が悪くなり、1.0重量%以下の場合には、樹脂組成物の脆性、硬度性、耐擦傷性が悪くなる。

【0014】光吸收活性剤（E）としては、例えば

【0015】
【化1】



【0019】等の共重合性光重合開始剤やベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルオフ)フェニル)-2-モルフォリノ-1-オブパン-1-オーン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2, 4-ジメチルチオカントン、2, 4-ジエチルチオカントン、2, 4-ジイソブロピルチオカントン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーゼクトン等を挙げることができる。これらは単独或は2種以上を組合せて用いることができる。更に、このような光重合開始剤(Е)はN, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミンの様な公知慣用の光吸感剤を单独或は2種以上を組合せて用いることができる。

【0020】本発明の樹脂組成物中、(E)成分の使用量は0.1~1.5重量%の範囲であり、1.5重量%以上使用しても硬化性の改良はそれほど見られない。又、0.1重量%以下の場合は、硬化性が十分ではない。

【0021】本発明の樹脂組成物は前記(A)、

(B)、(C)、(D)、及び(E)成分の各成分を溶解、混合して得ることができる。本発明の樹脂組成物は、前記成分以外に、3官能以上の反応性单量体(例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート等)、離剤剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤、酸化防止剤、重合禁止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、電気防止剤等も併用することができる。

【0022】本発明の樹脂組成物の硬化物は常法に従い、本発明の樹脂組成物に紫外線を照射することにより得ることができる。具体的には本発明の透過型スクリークル化型樹脂組成物を、例えば、フレネルレンズ又はレンチキュラーレンズの形状を有するスタンパー上に盛布し、該紫外線硬化型樹脂組成物の層を脱け、その層の上に透明樹脂基板を接着させ、次いでその状態で該透明樹脂基板側から高圧水銀灯などにより、紫外線を照射して該樹脂組成物を硬化させた後、該スタンパーから剥離する。この様にして通常屈折率(25°C)が1.55以上、好みの条件下では1.56以上を有したフレネルレンズ或いはレンチキュラーレンズ等の透過スクリークルが得られる。

【0023】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例中の評価は次の方法で行った。

(1) 離型性: 硬化した樹脂を金型より離型させる時の離型

○ 離型からの離型性が良好

△ 離型がやや困難

× 離型が困難或は離型のこりがある

(2) 型再現性：硬化した紫外線硬化型樹脂層の表面形状と金型の表面形状を観察した。

○・・・再現性良好

×・・・再現性不良

(3) 密着性：透明メタクリル樹脂系基板上に紫外線硬化型樹脂組成物を膜厚200μm、幅20mm、長さ150mmに塗布し、次いで高圧水銀灯(80W/cm²、オゾンレス)で500mJ/cm²の照射を行い硬化させテストピースを作成し、剥離強度の測定を行った。(剥離強度の測定法：引張試験機でメタクリル樹脂系基板上の硬化した樹脂膜の90度剥離強度を測定した。(剥離スピード100mm/min)

○・・・剥離強度 2kg/cm 以上

○・・・剥離強度 1 ~ 2 kg/cm

△・・・剥離強度 0. 5 ~ 1 kg/cm

×・・・剥離強度 0. 5 kg/cm 以下

[0024] (4) 復元性：硬化した紫外線硬化型樹脂層の金型より離型した面に直径10mmの金属丸棒を強く押しつけた後、面についた丸棒の跡が完全に消失するまでの時間を測定した。

○・・・瞬時に消失した

○・・・6秒以内に消失した

△・・・1~60分の間に消失した

×・・・消失しない

(5) 耐擦傷性：硬化した紫外線硬化型樹脂層の金型より離型した面にメタクリル樹脂系基板(巾100mm、長さ100mm、厚さ2.5mm)を対にして強く押しつけながら約100mmの距離を1往復約1秒のスピードで10往復させた後、面についた傷を観察した。

○・・・傷がまったく認められない

10 ○・・・スジ状の傷が数本認められる

△・・・部分的に帯状の傷が認められる

×・・・全面的に帯状の傷が認められる

(6) 回折率(25°C)：硬化した紫外線硬化型樹脂層の屈折率(25°C)を測定

[0025] 実施例1~4、比較例1~4

表1に示すような組成(数値は重量部を示す)の紫外線硬化型樹脂組成物をフレネルレンズ金型と厚さ2.5mmのメタクリル樹脂系基板との間に注入し、常法により紫外線を照射して硬化させフレネルレンズを得た。

20 [0026]

表 1

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4		
EP-1004AA *1	15	18.5	10	18.5	5.5		15	10		
KAYARAD R-114 *2							18.5			
ウレタンアクリレートA *3	15	9				20	9	15		
ウレタンアクリレートB *5				20	15				4	
KAYARAD R-128H *4	15	16	15	15	18.5	16	15	15		
KAYARAD R-564 *6	10	9	15	15			9	19	15	
KAYARAD OPP-2 *7				15						
FA-512A *8	15	18.5				18.5	15			
KAYARAD TC-101 *9			3			3				
トリプロモフェニルオキシ										
エチルアクリレート	12	9	15		18	9	12	15		
B P E - 1 0 *10	14	15	25	21.5	33	15	5	39		
N-ビニルビロリドン	4	2		5	2	4				
イルガキュア-184 *11	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.	
L A - 8 2 *12	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
S H - 3 7 4 9 *13	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
被の物性										
粘度(25°C)CPS	2200	2000	3500	3700	2400	1300	1200	1800		
屈折率(25°C)	1.531	1.530	1.545	1.548	1.530	1.510	1.528	1.540		
硬化物の物性										
離型性	○	○	○	○	○	○	×	○		
密着性	○	○	○	○	×	×	○	×		
型再現性	○	○	○	○	○	○	○	○		
復元性	○	○	○	○	○	×	○	○		
耐擦傷性	○	○	○	○	○	×	×	○		
屈折率(25°C)	1.551	1.550	1.565	1.568	1.550	1.530	1.548	1.560		

- 【0027】注 * 1 EP-1004AA : ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、エピコート1004、エポキシ当量900）とアクリル酸を反応させた分子量1000以上のビスフェノールA型エポキシアクリレート
 * 2 KAYARAD R-114 : 日本化薬（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、エピコート828、エポキシ当量180）のエポキシアクリレート
 * 3 ウレタンアクリレートA : ポリエステルジオール（株）クラレ製、クラボールP-1010（分子量1000）1モルとトリレンジイソシアネート2モルの反応物に2.05モルの2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させたウレタンアクリレート
 * 4 KAYARAD R-128H : 日本化薬（株）製、フェニルグリシジルエーテルのアクリレート
 * 5 ウレタンアクリレートB : ビスフェノールAポリエトキシオール（n=10）1モルとトリレンジイソシアネート2モルの反応物に2.05モルの2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させたもの
 【0028】* 6 KAYARAD R-564 : 日本化薬（株）製、フェニルポリエトキシアクリレート
 * 7 KAYARAD OPP-2 : 日本化薬（株）

製、O-フェニルフェノールのポリエトキシアクリレート

* 8 FA-512A : 日立化成（株）製、ジシクロベンタジエンオキシエチルアクリレート

* 9 KAYARAD TC101 : 日本化薬（株）製、テトラヒドロフルフリルアクリレート

* 10 BPE-10 : ビスフェノールAポリエトキシアクリレート（nの平均は10）

* 11 イルガキュア-184 : チバ、ガイギー社製、光重合開始剤

* 12 LA-82 : 基電化（株）製、光安定剤

* 13 SH-3749 : 信越シリコーン（株）製、レベリング剤

【0029】表1から明らかなように、本発明の樹脂組成物の硬化物は、離型性、型再現性、密着性、復元性、耐擦傷性に優れ、屈折率（25°C）は1.55以上の高屈折率であった。

【0030】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物の硬化物は、高屈折率で、基材に対する密着性に優れ、離型性、型再現性、復元性、耐擦傷性に優れ透過型スクリーンに適している。

フロントページの続き

(5) Int. Cl.

識別記号

内整理番号

F I

技術表示場所

515

7/028